

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-139341

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)7月24日
B 01 J 23/44		7624-4G	
31/28		7059-4G	
37/00		7624-4G	
C 07 C 51/25		8318-4H	
57/04		8318-4H	審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 触媒によるオレフィンの α , β -不飽和カルボン酸への酸化

⑮ 特 願 昭59-256605

⑯ 出 願 昭59(1984)12月6日

優先権主張 ⑰ 1983年12月7日 ⑱ 米国(US) ⑲ 559057

⑳ 1984年10月29日 ㉑ 米国(US) ㉒ 664563

⑳ 発 明 者	ジェームズ イー ラ	アメリカ合衆国19086ペンシルバニア州ワリンフォード
	イオンズ	クーバー ドライブ 211
㉑ 発 明 者	ジョージ スルド	アメリカ合衆国19064ペンシルバニア州スプリングフィールド
		スプリングフィールド ロード 201 グブリュー
㉒ 出 願 人	サンテック インコー	アメリカ合衆国ペンシルバニア州19103フィラデルフィア
	ポレーテッド	マーケットストリート1801
㉓ 代 理 人	弁理士 佐々井 弥太郎	外1名

明 細 書

1. 発明の名称 触媒によるオレフィンの α , β -不飽和カルボン酸への酸化

2. 特許請求の範囲

1. 支持されたパラジウム金属触媒を液体媒体中で、 $C_3 \sim C_6$ オレフィンと、少なくとも約 60℃の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることから製造する、活性化パラジウム金属触媒。

2. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第1項に記載の触媒。

3. 触媒が上記オレフィンで約 60℃～150℃の温度で少なくとも約 10～120 分間調製される特許請求の範囲第1項に記載の触媒。

4. 触媒が上記オレフィンの約 1～100 気圧の圧力下に調製される特許請求の範囲第1項に記載の触媒。

5. 支持されたパラジウム金属触媒を液体媒体中で、 $C_3 \sim C_6$ オレフィンと、少なくとも約 60℃の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の

非存在下に於いて接触させることからなる、活性化パラジウム金属触媒を製造する方法。

6. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 触媒が上記オレフィンで約 60℃～150℃の温度で少なくとも約 10～120 分間調製される特許請求の範囲第5項に記載の方法。

8. 触媒が上記オレフィンの約 1～100 気圧の圧力下に調製される特許請求の範囲第5項に記載の方法。

9. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、液体媒体中で、空気又は酸素によって $C_3 \sim C_6$ オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を上記の又は上記と異なる $C_3 \sim C_6$ オレフィンと、少なくとも約 60℃の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、又はこの活性化の後に上記酸化を行なう方法からなる α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

10. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を $C_3 \sim C_6$ オレフィンと水性媒体中に於いて、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された触媒を、空気又は酸素と混合された上記 $C_3 \sim C_6$ オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンに対応するカルボン酸に酸化することからなる α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第9項に記載の方法。

11. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第10項に記載の方法。

13. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第10項に記載の方法。

14. 触媒が上記オレフィンで約 60 °C ~ 150 °C の温度で少なくとも約 10 ~ 120 分間活性化される

媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を上記 $C_3 \sim C_6$ オレフィンと、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、 α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第9項記載の方法。

22. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

23. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

24. オレフィンがブテン-1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第21項に記載の方法。

25. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

26. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第21項に記載の方法。

特許請求の範囲第10項に記載の方法。

15. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第10項に記載の方法。

16. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第10項に記載の方法。

17. オレフィンがブテン-1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第10項に記載の方法。

18. パラジウム金属の為の支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第10項記載の方法。

19. 酸化が上記カルボン酸を生成するのに必要とされる化学量論量のプロピレン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第10項に記載の方法。

20. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第10項に記載の方法。

21. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、水性媒体中で、空気又は酸素によって $C_3 \sim C_6$ オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が液体

27. 酸化が上記カルボン酸生成するのに必要とされる化学量論量の酸素及びオレフィンと共に実施される特許請求の範囲第21項に記載の方法。

28. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を $C_3 \sim C_6$ オレフィンと水性媒体中に於いて、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された触媒を、空気又は酸素と混合された異なる $C_3 \sim C_6$ オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンに対応するカルボン酸に酸化することからなる α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第9項に記載の方法。

29. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第28項に記載の方法。

30. 触媒が上記酸化されるオレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第28項に記載の方法。

31. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の

範囲第28項に記載の方法。

32. 触媒が上記オレフィンで約 60℃～150℃の温度で少なくとも約 10～120 分間活性化される特許請求の範囲第28項に記載の方法。

33. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、液体媒体中で、空気又は酸素と混合された、 $C_3 \sim C_6$ オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を異なる $C_3 \sim C_6$ オレフィンと、少なくとも約 60℃の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、 α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第9項記載の方法。

34. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第29項に記載の方法。

35. 触媒が酸化される上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第29項に記載の方法。

36. 触媒が上記オレフィンの約 1～100 気圧の圧

力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第29項に記載の方法。

37. 触媒が上記オレフィンで約 60℃～150℃の温度で少なくとも約 10～120 分間活性化される特許請求の範囲第29項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は α 、 β -不飽和カルボン酸を生成するためのオレフィンの酸化方法に関する。より詳しくは本方法は新規なオレフィン活性化パラジウム触媒の使用により温和な反応条件下でプロピレンを1段階で酸化して高収率かつ高選択性でアクリル酸を生成する改良方法に関する。

同様な方法でイソブチレン及びブテン-1が夫々メタクリル酸及びクロトン酸に酸化できる。

本発明は更に上記新規な活性化パラジウム触媒自体及びこれを製造する方法にも関するものである。

(関連する出願)

本願は以下の同時提出の出願と関連する。

ライオン等の「オレフィンの α 、 β -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性」、ジェームス、イー、ライオンによる「オレフィンの α 、 β -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性」

又、他の酸化方法に此に記載の触媒系を使用した以下の同日提出の出願とも関連する。ライオン等、「プロピレンの酢酸アリルへの触媒による酸化」、ライオン等「ブテンを線形アセテート類に酸化する方法」。

(従来の技術)

カーボンブラック上に支持されたパラジウム金属触媒を用いる1段階に於けるプロピレンのアクリル酸への酸化は、米国特許3824147に記載されている。しかしながらこの方法は変換されたプロピレンの量に基づき60%又はそれ以下の収量の特徴とし、運転温度は一般に90℃を越え、そして高圧で行なわれる。しかも実質的な量の CO_2 が望まれない副生物として報告され、また低い反応速度が報告されている。

同様の方法が、J. Catal. 173 (1972)にシーマン等によって報告されており、ここでパラジウムブラック及びパラジウム活性化木炭がプロピレンをアクリル酸に変換するのに使用されていた。しかしパラジウム金属を基にして化学量論的非触媒変換のみが教示されており、従って上記米国特許よりも更に効果の少ない方法を与えている。

更に例えば水素、低級アルコール類、ヒドラジン、又は種々のオレフィンなどの還元剤を用いる、例えばパラジウム塩の還元による支持されたパラジウム金属触媒の慣用の調製方法が幾つかの特許に記載されている。例えば米国特許 3275680(Holzrichter)又は4435598(Hinnenkamp)を参照。これらは水素又はヒドラジンでパラジウム塩を還元することを教えている。米国特許4016200(Onoda)は同様にパラジウム化合物がホルマリン、ヒドラジン、水素、メタノール、又はエチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィンを還元剤として用いてパラジウム化合物をパラジウム金属に還元出来ることを教えている。同様に、米国特許 3

970713(Scharfe) はこれもまた水素、アルコール、オレフィンなどを還元剤として用いてパラジウム及び他の金属塩を金属触媒に還元することを教えている。しかしながらこれらの引用例の何れも独特の時間及び温度条件の基でオレフィンにより高度に活性化されたパラジウム金属種の調製を教示しておらず、またこれらの触媒がこれまで可能であったよりもより温和な運転条件下でオレフィンを α 、 β 不飽和酸に酸化するための方法に驚くほど効果的であることを教えていない。最後にF.R. Hartley「ザケミストリーオブプラチナアンドパラジウム」ウィリーアンドサンズ 380-390 頁及び412-417 頁(1973)はパラジウムクロライドとのエチレンの錯体の形成を開示しておりパラジウム¹²金属触媒を与えている。しかしながら以下に記載されるようにエチレン又はクロライドの使用及びパラジウム¹²金属触媒の形成はここに特許請求された望まれる生成物の形成の目的のためには本発明の触媒を脱活性化することが分かった。

本発明の目的はこのように報告されている先行

対応したオレフィンで以下に詳細に記載される条件下で上記酸化前に活性化される。本来ならば60℃以下の温度では不活性なはずの、この独特な都合のよい触媒はずっと低い温度で活性であるのみならずこれらは少なくとも90%に近いアクリル酸に対するモル選択性をあたえ、従って事実上望まれないCO₂の生成を無くする。

同じ触媒系が同様にイソブチレンをメタクリル酸にそしてブテン-1をクロトン酸に酸化するのに効果がある。

このように3乃至約6個の炭素原子を有するオレフィンが本発明の方法によって酸化できる。

プロピレンをアクリル酸に酸化する一般的な方法は、先行技術に適切に記載されておりここに詳細に述べる必要はない。以下に詳細に議論される新規な方法によって製造される触媒を使用して、プロピレンのアクリル酸への酸化反応を約25～120℃の範囲の温度で1～100気圧の圧力に於いて独特に実施することが出来るということと十分である。米国特許3624147に使用したずっと苛酷

技術の方法と比較して高い収率及び選択性でプロピレンなどのオレフィンをアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸へ1段階で変換する改良方法を提供するものである。

本発明の目的は更に同様な方法でイソブチレンをメタクリル酸にそしてブテン-1をクロトン酸に酸化することである。

更に本発明の目的は上記の目的を達成するのに有用な新規なパラジウム触媒、及び上記触媒の製法を提供することである。

本発明の他の目的は以下に述べる記載と実施例から明かである。

本発明に従って炭素又はアルミナ上に支持された活性化パラジウム触媒が使用されるときは、プロピレンなどのオレフィンが空気又は酸素で、1段階で液相中でかつ温和な反応条件下で酸化されてアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率且つ高選択性で生成できることが分かった。ここで、上記支持されたパラジウム金属触媒は先ずオレフィン、好ましくは酸化されるべきものに

な条件と対比して、好ましくは25～80℃の温度及び1～10気圧の圧力を使用できる。そのうえこの新規な触媒の結果、反応速度、選択性、及び従って収率が以下の実施例に示されるように触媒の使用よりも有意義に増加される。

本方法の一つの好ましい具体例に於いて、反応速度を増加させそして同時に反応器容量を減少させるために反応を液体反応媒体が固定触媒床を下方に通過させられアクリル酸生成物が底から回収される細流床反応器中で反応を実施するのが有利であることが分かった。別の方法としては酸化反応はガス及び溶媒を循環しつつ、エビュレーティング床触媒を使用して実施することが出来る。

本発明の触媒が製造される出発物質は炭素又はより好ましくないものとしてアルミナ等の支持体上の金属状態の任意の細分割されたパラジウム、例えばエンゲルハルドイングストリース又はジョンソンマセイインコーポレーテッドなどの標準の触媒業者から入手出来る市販されている5%, 10%, 20%の炭素上パラジウムである。「パラジウム

金属触媒」又は「金属状態のバラジウム」という用語は商業的に、又はシャフレ等の米国特許3970713又はホルツリヒター等米国特許3275680などに示されるものによつてのいずれかの既知還元手段で、それらの塩から造られたバラジウム触媒であつて後に普通の工程手順に於いて大気に晒されていたバラジウム触媒を意味する。出願人は特に理論によつて縛られることを意図しないがバラジウムの還元が続く先行技術の還元された触媒を取り扱い使用する通常の過程に於いて、大気に対する露出のおかげで、バラジウム表面種の或る割合が酸化するようになる。出願人の新規なオレフィン活性化触媒の調製に出発物質として使用されるのはこの空気に晒されたバラジウム触媒である。(「表面種」とは触媒技術に於いて当業者により認められているように触媒自身の表面に見いだされている任意のバラジウムの種を意味する。)

又出願人はいかなる特定の理論によつて縛られることを意図しないが、この部分的に酸化された上記のバラジウム表面が出願人の発明に従つてプ

ロビレンと接触されるときこれはまず0価を有する高度に活性のバラジウム金属位置にまず変換され、そして次にプロビレンが本発明の活性化された触媒である新規な表面活性種を形成するのはこれらの位置と共に行なわれるのである。

市販の還元されたバラジウムが例えば空気に対する通常の取り扱い及び露出の下で再酸化されるという証拠として本発明の新規活性化触媒に於いて、例えば商業的に還元されたバラジウム金属触媒で出発し、以下に記す酸素のない条件下で触媒を活性化するのに使われる2部のプロビレンが1部のアセトン及び1部の活性触媒種を生じる。

上に定義された炭素又はアルミナ支持バラジウム金属触媒をプロビレン又は類似のオレフィン類により本発明で使用される活性化された酸化触媒を調製する場合に於いて、この活性化処理が少なくとも約60℃、150℃までの温度、好ましくは約65～95℃の温度で少なくとも約10分～約120分、好ましくは少なくとも約30～60分、以下に記載される酸素のない条件下で実施されること

が必須である。これは一般に少なくとも約1気圧、約100気圧迄のプロビレンの圧力に於いて実施されるが約2-20が好ましい。これらの触媒がこのように活性化された炭素上バラジウムである時にこれはプロビレンを酸化する目的で約60℃以下でそうでないならばずっと反応性の低いものであるのにここでは約25℃以上で驚くほど活性である。前に述べたようにアクリル酸に対する速度と選択性はこの処理によつてかなり改良される。従つて「活性化されたバラジウム金属触媒」という用語は本発明の目的には上の方法に従つて造られた触媒であつて、支持された既知の支持バラジウム触媒よりもより速くかつより低い温度で、プロビレンをアクリル酸に酸化することが出来る触媒を意味する。

上に述べた触媒の調製の間には触媒から最大の活性を導き出すためには、活性化が酸素の実質的な非存在下に於いて、そして好ましくは本質的に酸素のない条件下に実施されることが必要である。当業者によつて容易に決定される程度の少量の酸

素の存在は、上記の市販の触媒よりも幾らかより温和な条件下で性能を発揮する触媒を生じることが出来るけれども、本発明の最大限の完全な利点は触媒を少なくとも商業的に可能な水準内に於いて出来るだけ酸素のない条件下で活性化することによつて導き出される。

これらの酸素のない条件は既知の方法、例えば脱気水、又は溶媒及び純粋なオレフィンガスを触媒の活性化の間に使用することによつて達成される。脱気は液体を真空下でそれが沸騰するまでおくか又は望むオレフィンを酸素が最早置き換えられなくなるまで液体に泡立たせて通すことによつて容易に達成される。純粋なオレフィンは商業的に種々の等級で得られ例えば化学的に純粋な、研究に純粋な等級、又は重合体等級などで得られ、後者の2つは約99.7%を超えるそれらの高い純度のために好ましい(後者二つは例えばMatheson, Division of Searle Medical Products,及びSun Co.から夫々人手可能である)。

一旦出願人の触媒が形成されれば、少なくとも

やや過剰のオレフィンがいかなる脱活性化も防ぐ為に、そして望ましくは酸化段階の間に反応器の酸素がオレフィンをアクリル酸に酸化する化学量論量よりも多くない量で保持されることが好ましい。本発明の触媒を調製するにあたって触媒を毒するか又は変化させるかもしれないこれらの金属又は金属塩の存在が避けられるべきであることが理解される。例えば鉄、マンガン、銅、及びロジウム塩、クロライド、ベンゾキノ、ヘテロポリ酸の酸化した形のもの、並びにパラジウムをパラジウム²⁺に酸化させるであろう他の全ての試薬がそうである。他のそのような害のあるそのような物質は決まり切ったやり方で当業者が決定することができる。例えばこれにくわえて、アミン類、ヒドラジン、及びエチレンなどの物質が本発明の触媒を調製及び使用する時に害があり避けるべきことが見いだされている。しかもこの触媒を調製する為に水素を使用する試みは触媒が次にO₂プロピレン混合物に晒された時に爆発を生じ得るもので避けるべきであることが分かった。

場合はプロピレンの量はその比率に合わせて調製されなければならない。

触媒の活性化剤は好ましくはプロピレンであるがもし望まれるならばアリル水素及び3〜6個の炭素原子を含有している他の軽オレフィン類、好ましくは酸化されるオレフィンに対応するものを代わりに使用することが出来る。最も好ましくはプロピレンの他にはブテン-1、ブテン-2、又はイソブチレンである。

オレフィン活性化触媒は、少なくとも少量の受け入れられるオレフィンが存在する限り長時間その活性を保つ。従って、水溶液を通じてプロピレン/酸素又は空気反応混合物を常にまき散らすことによって反応を行なうことが有利であることが分かった。この方法によってプロピレンは過剰に保たれ、触媒は高度に活性のままでありそれによって高い選択性及び他の上記の利点を保つ。

酸化をバッチ式で実施するとき、反応媒体に対する触媒の比率は望ましくは反応体リットル当たりパラジウムの約0.05〜約5.0グラム原子、

本発明の触媒は酸素のない大気中に保たれるのであれば、別々に調製されそして活性状態に保たれることが出来るが、より好都合には本発明はプロピレン酸化に使用されるのと同じ反応器中で調製が実施されることがよい。これは例えば市販されている活性炭上の微粉砕されたパラジウムを密封された反応器中の水性媒体中に加え系をプロピレンガスでフラッシュし、混合物をプロピレン圧力で次に触媒調製に望まれる温度に達するまで加熱しこの時間に再度酸素の非存在下でそして望ましくはややオレフィンの過剰の存在下で混合物をその温度で少なくとも30分間攪はんすることによって都合よく達成できる。

触媒の調製の後プロピレンはプロピレンと酸素の混合物で置き換えられるが、好ましくは酸素はほぼ触媒の脱活性化を避けるためにほぼ化学量論で存在し、酸化反応が約1〜10気圧の圧力で実施される。圧力は望むプロピレン変換率が達成される迄時々ガス混合物を更に加えることによって保たれる。酸素の代わりに空気を使用できるがこの

好ましくは約0.1〜1.0グラム原子の範囲である。例えば固定床反応器を使用する連続的な方法に於いては、反応は反応体の容量及び触媒との接触時間を高収率及びここに記載した選択性を達成する一般に知られた方法で変化させることによって、効果的に実施できる。

次の実施例は本発明を説明するためのものである。

実施例1〜9

次の実施例1〜9に於いて幾つかの反応が次の一般手順によって行なわれた。

炭素(インゲルハードインダストリーズ)上の10%パラジウム金属1gを85mlのフィッシャーポーターエロゾルチューブに加えた。次に30mlの脱気した蒸留水を加えフィッシャーポーターチューブを圧力マニホールドに取付けた。混合物を純粋なプロピレンガス(研究純度等級)で50psiに於いて3回フラッシュした。次に攪はんしながらこの純粋なプロピレンの50psi下に於いて望まれる活性化温度に達するまで混合物を攪はんしながら

ら加熱し、そこで混合物を30分攪はんした。攪はんした混合物を次に望まれる反応温度にし、プロピレンを60% O_2 / 40% 純度 C_3H_6 の組成を有するガス混合物で全圧100 psig迄置き換えた。殆どの場合に反応は即座に進行し圧力が落ちた。全圧が80 psigに達した時 O_2 / C_3H_6 ガス混合物を全圧を100 psigにするために入れた。これを実験の過程に於いて必要がある度に繰り返した。測定した反応時間の後混合物を冷却しガスをとらえ分析しそして混合物をろ過した。触媒は有機及び水性の溶液の両方で洗って表面に保たれた少量のアクリル酸を除いた。ろ液を標準のガスクロマトグラフィーで分析し生成物組成を決定した。

下の表1に示されるように触媒を製造する為の及びプロピレンを酸化するための条件は、本発明の範囲をより良く説明するために実験によって変えた。アセトン、アクロレイン、酢酸、 CO_2 などの副生物の少量も報告した。

表1の結果から、85~80℃の温度を使用すること、40又は50℃で活性の触媒を生じることが分

かる。40~50℃の同様の処理はこれらの温度に於いて不活性な触媒を与える。また80℃で生じた触媒はより低い温度での酸化に対し65℃で生じたものよりもより選択性がある。65℃で実施された反応は同等の活性化温度での50℃で行なわれたものよりもより速く且つ選択的であった。80℃で処理された触媒は30℃での酸化に対し活性であったがアクリル酸への速度及び選択性は65℃に於けるよりも低かった。

これと対比して実施例7~9は上に記された活性化処理に市販の触媒が供されない時は収量と選択性が無視できるものであることを示している。

表 1
触媒的プロピレン酸化の速度及び選択性に対する活性化温度の効果

触媒 a	調製 温度 ℃	反 応 温度 ℃	反 応 時間 hrs	ガス消 費量 psi	液 体 分 析 g/l 重量 %					ア ク リ ル 酸 生 成				実験 速度 psi/Hr
					アセトン アセトヒド	アセトン イソ	酢酸	アクリル 酸	CO ₂ ミレキ	収率 g/l	選 択 性 %			
1 10%Pd-C	80	65	4	168	0.72 2.06	1.18 3.38	0.34 0.97	1.64 4.70	31.04 88.9	2.3	31.0	88.9	42.0	
2 10%Pd-C	65	65	4	165	0.46 1.51	1.43 4.70	0.21 0.70	1.12 3.68	27.2 89.4	2.8	27.2	89.4	41.3	
3 10%Pd-C	80	50	4	82	0.31 1.39	1.98 8.90	0.86 3.87	0.61 2.74	18.5 83.1	0.7	18.5	83.1	20.5	
4 10%Pd-C	65	50	4	82	0.20 1.80	2.13 19.14	0.53 4.76	2.57 23.09	5.7 51.21	0.8	5.7	51.2	20.5	
5 10%Pd-C	52	50	4	9	-	0.45 42.86	-	0.80 57.14	-	0.1	-	-	2.3	
6 10%Pd-C	80	40	7	7	0.15 0.63	0.75 3.16	0.18 0.76	2.28 1.82	19.88 83.63	1.4	19.9	83.6	10.1	
7 10%Pd-C	40	40	4	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8 10%Pd-C	b	65	4	0	-	<1	-	<1	-	0.4				
9 10%Pd-C	b	65	4	10	-	<1	-	<1	-	0.25				

a) エンゲルハルド インダストリーズ

b) 活性化期間なし。反応混合物は85℃に80/40 O_2 / C_3H_6 混合物下で素早く加熱さ反応は65℃で実験された。

次の実施例 10～12 は前の実施例の手順を使用^したイソブチレンとブテン-1 の酸化を説明する。

実施例 10

反応を実施例 2 の手順に従って行なうが但しプロピレンをイソブチレンに置き換えて主要生成物としてメタクリル酸が高収率で得られた。

実施例 11

反応を実施例 4 の手順に従って行なうが但しプロピレンをイソブチレンに置き換えて主要生成物としてメタクリル酸が高収率で得られた。

実施例 12

反応を実施例 2 の手順に従って行なうが但しプロピレンをブテン-1 に置き換えて主要生成物としてクロトン酸が高収率で得られた。

実施例 13

実施例 6 の条件下で炭素上 10% のパラジウムをプロピレンで活性化しプロピレンを同様の方法で酸化するが、但し反応温度を 30℃としたとき、アクリル酸が主要生成物として生成した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.